

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-339082

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

C23C 22/48

C01G 37/00

C23C 22/30

(21)Application number : 2001-149133

(71)Applicant : NIPPON DENKO KK

(22)Date of filing : 18.05.2001

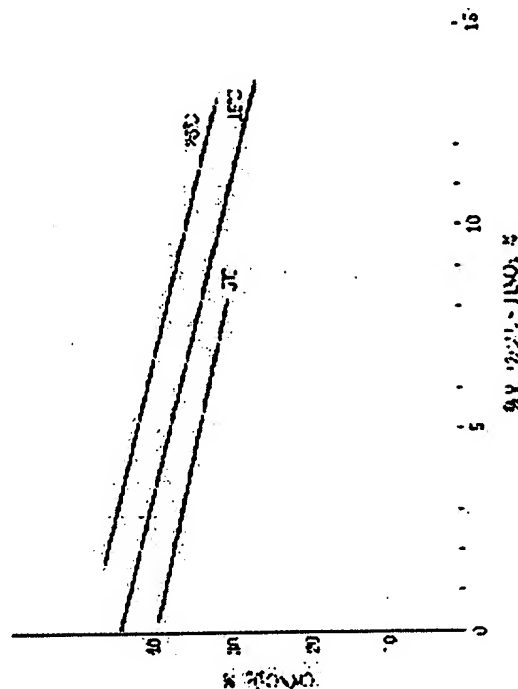
(72)Inventor : HATTORI MINORU  
FUJIMORI SEIJI

## (54) CHROMIUM NITRATE SOLUTION FOR SURFACE TREATMENT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a means for economically providing a chromium nitrate solution which contains little impurities such as Cl and SO<sub>4</sub>, and is suitably utilizable as the one for surface treatment.

SOLUTION: The solution contains free nitric ions which do not bond with Cr, of ≤6% to total nitric ions by mass, and total organic carbon of 0.3 to 3% to chromium in chromium nitrate by mass.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3442748

[Date of registration]

20.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] The chromium-nitrate solution for surface treatment characterized by containing total organic carbon for the free nitrate ion which is not combined with Cr 0.3 to 3% to the chromium of a chromium nitrate with a mass ratio with a mass ratio to 6% or less of the total amount of nitrate ion.

[Claim 2] The manufacture approach of the chromium-nitrate solution for surface treatment characterized by to perform the phase blend superfluously the organic reducing agent which consists of the alcohol guided from the carbohydrate or this carbohydrate chosen as the chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution obtained by the phase blend a nitric acid with a chromium trioxide more than the generation equivalent of a chromium nitrate, and prepare a chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution, and said phase from monosaccharide, disaccharide, or starch, an aldehyde, carboxylic acids, or such mixture, return a chromium trioxide, and make a chromium nitrate generate, one by one.

[Claim 3] The manufacture approach of the chromium-nitrate solution for surface treatment according to claim 2 characterized by blending a nitric acid with an excess 1 to 6% by equivalent ratio to the generation equivalent of a chromium nitrate, and adding a reducing agent 2 to 10% by equivalent ratio to a complement at an excess returning a chromium trioxide.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the chromium-nitrate solution used for surface treatment, such as a chromium-nitrate solution, especially a metal, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] \*\*\*\*\* chromium (VI) or its salt is used for metal finishing. However, remaining, even when chromium (VI) of chromium (VI) is very slight for a product, since it is harmful to the body is disliked. Therefore, many proposals of the surface treated steel sheet which does not use chromium, for example are performed. However, chromium acts in favor of forming the outstanding surface treatment coat, and the solution containing chromium (III) is used as processing liquid for surface treatment coat formation harmless to the body. There is a chromium-nitrate solution as a surface treatment solution containing such chromium (III).

[0003] As the manufacture approach of such a chromium-nitrate solution, there is an approach indicated by reference, such as the inorganic chemistry second volume (1000 Tani [ Toshizo ] work). By this approach, first, alkali neutralizes the water solution of trivalent chromium salt, such as a chromium(III) chloride or a chromium sulfate (III), the precipitate of chromium hydroxide is made, this is dissolved in a nitric acid, a \*\* exception and after washing, and a chromium-nitrate solution is obtained. Since this approach has a long production process and is complicated, it serves as cost quantity and is not industrially suitable. [ of the production process ] Moreover, since it is easy to mix the impurity which does a bad influence for the surface treatment of Cl or SO<sub>4</sub> grade into the precipitate of chromium hydroxide, it is not suitable as a solution for surface treatment. In order to avoid mixing of such an impurity, a commercial chromium-nitrate first class grade chemical (for example, Wako Pure Chem make) can be dissolved in pure water, and it can also consider as a chromium-nitrate solution. However, this approach is not industrially [ very / in cost / disadvantageously and ] employable.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For the purpose of solving the trouble of such a conventional technique, this invention has few impurities of Cl or SO<sub>4</sub> grade, and proposes a means by which the chromium-nitrate solution which can be suitably used as an object for surface treatment can be offered economically.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person added organic reducing agents, such as starch and grape \*\*, to the solution which added the nitric acid more than a complement to stoichiometric to the chromium trioxide producing a chromium nitrate superfluously, and the chromium-nitrate solution which returned and obtained all the chromium trioxides resulted having the property desirable as a chromium-nitrate solution as an object for surface treatment in a header and this invention.

[0006] The chromium-nitrate solution for surface treatment of this invention contains total organic carbon for the free nitrate ion which is not combined with Cr 0.3 to 3% to the chromium of a chromium nitrate to 6% or less of the total amount of nitrate ion with the mass ratio with the mass ratio.

[0007] In manufacturing the above-mentioned chromium-nitrate solution for surface treatment The phase of blending a nitric acid with a chromium trioxide superfluously exceeding the generation equivalent of a chromium nitrate, and preparing a chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution, The alcohol guided from the carbohydrate or this carbohydrate chosen as the chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution obtained by said phase from monosaccharide, disaccharide, or starch, It is good to perform the phase of blending superfluously the organic reducing agent which consists of an aldehyde, carboxylic acids, or such mixture, returning a chromium trioxide, and making a chromium nitrate generating, one by one. It is good in that case to blend a nitric acid with an excess 1 to 6% by equivalent ratio to the generation equivalent of a chromium nitrate, and to add a reducing agent 2 to 10% by equivalent ratio to a complement at an excess to return a chromium trioxide. In addition, this nitric acid should look at the amount which vaporizes during a reaction, and should be full and add. Moreover, the amount of the organic reducing agent used is changed with a rate of reaction, for example, it considers as about 3% of excess by the quick thing of a reaction like grape sugar, and it is more desirable like starch about 8% of to suppose that it is superfluous what has a late rate of reaction.

[0008] Hereafter, a mass ratio explains this invention concretely taking the case of the case where about 40% of chromium-nitrate solution is manufactured. It is as follows, when a reducing agent is made into starch for the typical basic reaction formula which obtains a chromium-nitrate solution by this invention, and when the case where it considers as grape sugar is shown.

(a) starch When considering as a reducing agent,  $\text{CrO}_3 + 3\text{HNO}_3 + 1/8\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 +$  When using  $3/17/4\text{CO}_2 + \text{O} [8\text{H}_2]$  (b) grape sugar as a reducing agent, it is  $\text{CrO}_3 + 3\text{HNO}_3 + 1/8\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3/4\text{CO}_2 + 19/8\text{H}_2\text{O}$  [0009]. The chromium-nitrate solution of this invention contains the free nitrate ion which is not combined with Cr with a mass ratio in 6% or less of range of the total amount of nitrate ion. That is, nitrate ion is superfluously contained to sufficient amount to generate a chromium nitrate to stoichiometric. However, when the solubility of a chromium nitrate falls as it is shown in drawing 1, when there are many the amounts, for example, the temperature of a solution becomes 5 degrees C or less in winter, a chromium-nitrate crystal may deposit, therefore it is necessary to lower the concentration, and it is not desirable. therefore, the amount of free nitrate ion -- a mass ratio -- the total amount of nitrate ion -- it considers as 1 - 5% of range preferably 6% or less.

[0010] The chromium-nitrate solution of this invention contains total organic carbon 0.3 to 3% to the chromium of a chromium nitrate with the mass ratio. Total organic carbon (TOC) is the total amount of C which remains in a solution as the organic substance, for example, a quantum is carried out with a Shimadzu TOC5000 mold total-organic-carbon meter. Although existence of such organic carbon is not accepted in the chromium-nitrate solution usually sold in a commercial scene, in the case of this invention, the effectiveness of extinguishing chromium (VI) certainly is brought about. However, since risk of generating the foreign matter of a carbon system is on a metal plate when the viscosity of a chromium-nitrate solution goes up, handling becomes difficult, when there is much the abundance, and a finishing agent can be burned, the maximum may be 3% with a mass ratio to the chromium of a chromium nitrate. In addition, it is good preferably to consider as 0.3 - 2% to the chromium of a chromium nitrate.

[0011] In order to manufacture the chromium-nitrate solution concerning this invention, a nitric acid is first blended with a chromium trioxide more than the generation equivalent of a chromium nitrate, and a chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution is prepared. A nitric acid is superfluously added for making it stoichiometric not run short of nitrate ion to chromium ion. However, when there is too much much abundance of nitrate ion, since the handling nature of the solution in winter falls, it is good [ the excessive amount of a nitric acid ], as stated also in advance to consider as 1 - 6% by equivalent ratio to the generation equivalent of a chromium nitrate.

[0012] Subsequently, the product returned to it in the reducing agent while making the chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution prepared by doing in this way return \*\*\*\*\* and a chromium trioxide is made to react with a nitric acid, and it is made to convert into a chromium nitrate. Under the present circumstances, the amount of the reducing agent used is made into an excess more nearly partly than the amount which is sufficient for returning a chromium trioxide to stoichiometric. Reduction of a

chromium trioxide is performed completely by this, and chromium (VI) does not remain in a solution. Consequently, a non-decomposed reducing agent remains in a solution. However, since the coat top foreign matter formed by the ability being burned may remain when the total organic carbon (TOC) which is the decomposition product of a reducing agent is too expensive, as stated also in advance, the superfluous addition of a reducing agent is good to consider as 2 - 10% by equivalent ratio to a complement returning a chromium trioxide.

[0013] As matter which can be used as a reducing agent, there are carbohydrates, such as disaccharides, such as monosaccharides, such as grape sugar, and sucrose, or starch, first. Grape sugar have the advantage to which reactivity can press down comparatively low the superfluous addition to the above-mentioned chromium trioxide well among these. Moreover, when starch is used, the smell originating in the raw material may remain into a product, but when using grape sugar, such a problem does not arise. The alcohols oxidized and generated, aldehydes, ethylene glycol, or a carboxylic acid can also use these hydrocarbons besides the above.

[0014]

[Example] An example shows much more concretely the production process of the chromium-nitrate solution of this invention below. The chromium trioxide was dissolved in water in 2l. flask, and it was made the 60 mass % solution. Adding and agitating concentrated nitric acid in this chromium-trioxide solution by the ratio shown in Table 1, it warmed to 70 degrees C and considered as the chromium-trioxide-nitric-acid mixed solution.

[0015] It adds by the reducing-agent ratio as shown in Table 1 as well as the obtained chromium-trioxide-nitric-acid solution, agitating starch or grape sugar, and the reduction reaction was advanced, maintaining solution temperature at about 95 degrees C. Churning was continued until it checked the existence of the chromium in reaction mixture (VI) by having used diphenyl carbazide as the reagent and chromium (VI) was no longer detected, since it finished adding a reducing agent. The reduction reaction was completed except for the case of trial No.4 in 0.5 - 1.5 hours. However, in the case of trial No.4, a reduction reaction was not completed in the above-mentioned time amount. It is thought that the reaction rate of starch will probably be slow and it will be because the overequivalent addition ratio did not reach a reaction rate practical at 5%. It cooled to ordinary temperature after reaction termination, water was added, and it adjusted to predetermined concentration (chromium-nitrate concentration 40 mass %). The analysis value of the obtained product is shown in Table 2.

[0016]

[Table 1]

試 験 No.	三酸化クロムに対する 硝酸の当量添加比率	三酸化クロムに対する 還元剤の当量添加比率	還元剤*	備考
1	1.05	1.08	でんぶん	発明例
2	1.03	1.08	でんぶん	発明例
3	1.01	1.08	でんぶん	発明例
4	1.05	1.05	でんぶん	比較例
5	1.01	1.10	ブドウ糖	発明例
6	1.01	1.03	ブドウ糖	発明例
7	1.00	1.05	ブドウ糖	発明例
8	1.05	1.03	ブドウ糖	発明例

\*でんぶんは 20 質量%の水スラリーとしてブドウ糖は 20 質量%水溶液として添加

[0017]

[Table 2]

試験 No.	製品中 の Cr(VI)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (%)	Cr 濃度 (g/l)	全 NO <sub>3</sub> (g/l)	フリー NO <sub>3</sub> (g/l)	フリー NO <sub>3</sub> の 割合 (%)	製品中 のフリー NO <sub>3</sub> (%)	TOC (g/l)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 中の Cr 対 する TOC の割合 (%)	備考
1	—	39.9	125	467	20	4.28	1.4	1.35	1.1	発明例
2	—	39.4	123	456	16	3.51	1.1	1.45	1.2	発明例
3	—	40.0	125	464	17	3.66	1.2	1.01	0.8	発明例
4	+	39.9	125	471	24	5.10	1.7	1.02	0.8	比較例
5	—	40.1	125	454	7	1.54	0.5	1.63	1.3	発明例
6	—	36.9	112	426	25	5.87	1.8	2.10	1.9	発明例
7	—	39.7	125	447	0	0	0	0.93	0.7	発明例
8	—	39.8	125	458	11	2.40	0.8	0.65	0.5	発明例

製品中の SO<sub>4</sub> 濃度は質量比で 100ppm 以下、Cl 濃度は 10ppm 以下であった。

[0018] When chromate treatment was performed with the conventional method, there was no elution of chromium (VI), and there were little SO<sub>4</sub> and Cl, bath stability was high, and the coat excellent in corrosion resistance generated the chromium-nitrate solution obtained by doing in this way as shown in Table 2. In addition. In the case of No.4, since chromium (VI) remained, it was not used for chromate treatment.

[0019]

[Effect of the Invention] This invention can carry out surface treatment which could manufacture economically the chromium-nitrate solution suitable for surface treatment since it constituted as mentioned above, and was excellent using it. Moreover, since the chromium-nitrate solution of this invention does not contain chromium (VI), health disturbance by it etc. is not caused.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the effect of the nitric-acid concentration exerted on the solubility of a chromium nitrate.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-339082

(P2002-339082A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F-I	テマート* (参考)
C 2 3 C 22/48		C 2 3 C 22/48	4 G 0 4 8
C 0 1 G 37/00		C 0 1 G 37/00	4 K 0 2 6
C 2 3 C 22/30		C 2 3 C 22/30	

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2001-149133(P2001-149133)	(71) 出願人	391021765 日本電工株式会社 東京都中央区銀座2丁目11番8号
(22) 出願日	平成13年5月18日 (2001.5.18)	(72) 発明者	服部 実 徳島県阿南市橋町幸野62番地の1 日本電 工株式会社研究所内
		(72) 発明者	藤森 誠治 徳島県阿南市橋町幸野62番地の1 日本電 工株式会社化成部内
		(74) 代理人	100108176 弁理士 白木 大太郎

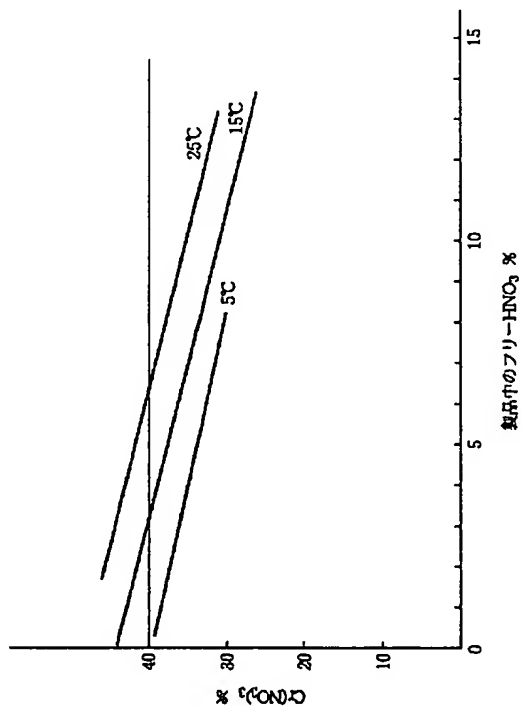
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理用硝酸クロム溶液及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】  $\text{Cl}$  や  $\text{SO}_4$  等の不純物が少なく、表面処理用として好適に利用できる硝酸クロム溶液を経済的に提供し得る手段を提案する。

【解決手段】  $\text{Cr}$  と結合しないフリー硝酸イオンを質量比で全硝酸イオン量の6%以下、全有機炭素を質量比で硝酸クロムのクロムに対して0.3~3%含有する。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Crと結合しないフリー硝酸イオンを質量比で全硝酸イオン量の6%以下、全有機炭素を質量比で硝酸クロムのクロムに対して0.3~3%含有することを特徴とする表面処理用硝酸クロム溶液。

【請求項2】 三酸化クロムに硝酸を硝酸クロムの生成当量以上に配合して三酸化クロム-硝酸混合溶液を準備する段階と、

前記段階によって得られた三酸化クロム-硝酸混合溶液に単糖類、二糖類あるいはでんぷん類から選ばれる炭水化物又は該炭水化物から誘導されるアルコール、アルデヒド、カルボン酸又はこれらの混合物からなる有機還元剤を過剰に混じて三酸化クロムを還元して硝酸クロムを生成させる段階と、を順次行うことを特徴とする表面処理用硝酸クロム溶液の製造方法。

【請求項3】 硝酸を硝酸クロムの生成当量に対して当量比で1~6%過剰に配合し、かつ還元剤を、三酸化クロムを還元するに必要な量に対して当量比で2~10%過剰に添加することを特徴とする請求項2記載の表面処理用硝酸クロム溶液の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硝酸クロム溶液、特に金属などの表面処理に使用される硝酸クロム溶液及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属の表面処理には永らくクロム(VI)あるいはその塩が利用されてきた。しかし、クロム(VI)は人体に有害であるため、製品にはクロム(VI)はごく僅かでも残留することが嫌われている。そのため、例えばクロムを使用しない表面処理銅板などの提案が数多く行われている。しかしながらクロムは、優れた表面処理被膜を形成するのに有利に作用するものであり、クロム(III)を含有する溶液は人体に無害の表面処理被膜形成用処理液として利用されている。そのようなクロム(III)を含有する表面処理溶液として硝酸クロム溶液がある。

【0003】このような硝酸クロム溶液の製造方法としては、無機化学中巻(千谷利三著)等の文献に記載されている方法がある。この方法では、まず、塩化クロム

(III)もしくは硫酸クロム(III)等の三価クロム塩類の水溶液を、アルカリで中和して水酸化クロムの沈殿物を作り、これを濾別及び洗浄した後、硝酸に溶解して硝酸クロム溶液を得る。この方法は、製造工程が長く、かつ複雑であるためコスト高となり工業的に適さない。また、水酸化クロムの沈殿物中にClやSO<sub>4</sub>等の表面処理にとって悪影響を及ぼす不純物が混入しやすいため、表面処理用溶液として適さない。このような不純物の混入を避けるためには、市販の硝酸クロム一級試薬(例えば和光純薬製)を純水に溶解して硝酸クロム溶液とすること

もできる。しかしこの方法はコスト的に極めて不利であり工業的に採用できない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような従来技術の問題点を解決することを目的とし、ClやSO<sub>4</sub>等の不純物が少なく、表面処理用として好適に利用できる硝酸クロム溶液を経済的に提供し得る手段を提案するものである。

## 【0005】

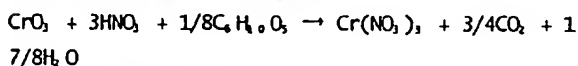
10 【課題を解決する手段】本発明者は、三酸化クロムに対して化学量論的に硝酸クロムを生ずるに必要な量以上の硝酸を加えた溶液にでんぷん、ブドウ等などの有機還元剤を過剰に加えて三酸化クロムのすべてを還元して得た硝酸クロム溶液が表面処理用としての硝酸クロム溶液として好ましい特性を有していることを見出し、本発明に至った。

20 【0006】本発明の表面処理用硝酸クロム溶液は、Crと結合しないフリー硝酸イオンを質量比で全硝酸イオン量の6%以下、全有機炭素を質量比で硝酸クロムのクロムに対して0.3~3%含有している。

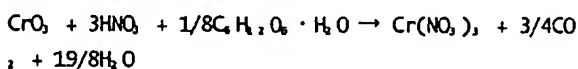
30 【0007】上記表面処理用硝酸クロム溶液を製造するに当たっては、三酸化クロムに硝酸を硝酸クロムの生成当量を超えて過剰に配合して三酸化クロム-硝酸混合溶液を準備する段階と、前記段階によって得られた三酸化クロム-硝酸混合溶液に単糖類、二糖類あるいはでんぷん類から選ばれる炭水化物又は該炭水化物から誘導されるアルコール、アルデヒド、カルボン酸又はこれらの混合物からなる有機還元剤を過剰に混じて三酸化クロムを還元して硝酸クロムを生成させる段階と、を順次行うのがよい。その際、硝酸を硝酸クロムの生成当量に対して当量比で1~6%過剰に配合し、かつ還元剤を、三酸化クロムを還元するに必要な量に対して当量比で2~10%過剰に添加するのがよい。なお、この硝酸は反応中に揮散する量を見こんで添加すべきである。また、有機還元剤の使用量は、反応速度によって変え、例えばブドウ糖のように反応の速いものでは3%程度の過剰とし、でんぷんのように反応速度の遅いものでは8%程度の過剰とするのがより好ましい。

40 【0008】以下、本発明を質量比で約40%の硝酸クロム溶液を製造する場合を例にとって具体的に説明する。本発明により硝酸クロム溶液を得る典型的な基礎反応式を、還元剤をでんぷんとした場合、及びブドウ糖とした場合について示すと次のとおりである。

(a)でんぷんを還元剤とする場合



(b)ブドウ糖を還元剤とする場合



50 【0009】本発明の硝酸クロム溶液はCrと結合しない

フリー硝酸イオンを質量比で全硝酸イオン量の6%以下の範囲で含有する。すなわち、硝酸イオンを化学量論的に硝酸クロムを生成するのに十分な量に対して過剰に含有している。しかし、その量が多いときは、図1に示すように硝酸クロムの溶解度が低下し、たとえば冬期において溶液の温度が5℃以下となったとき硝酸クロム結晶が析出する場合があり、したがってその濃度を下げる必要があり、好ましくない。したがって、フリー硝酸イオンの量は質量比で全硝酸イオン量の6%以下、好ましくは1～5%の範囲とする。

【0010】本発明の硝酸クロム溶液は、全有機炭素を質量比で硝酸クロムのクロムに対して0.3～3%含有している。全有機炭素(TOC)とは有機物として溶液中に残留しているCの総量であって、例えば、島津製作所製TOC 5000型全有機炭素計によって定量される。市場で通常販売される硝酸クロム溶液にはこのような有機炭素の存在は認められないが、本発明の場合は、クロム(VI)を確実に消滅させる効果をもたらしている。しかし、その存在量が多いときには、硝酸クロム溶液の粘性が上昇し取り扱いが困難になり、また表面処理剤が焼き付けられたとき金属板上に炭素系の異物を発生する危険があるので、その最大値は硝酸クロムのクロムに対して質量比で3%とする。なお、好ましくは、硝酸クロムのクロムに対して0.3～2%とするのがよい。

【0011】本発明にかかる硝酸クロム溶液を製造するには、まず三酸化クロムに硝酸を硝酸クロムの生成当量以上に配合して三酸化クロム-硝酸混合溶液を準備する。硝酸を過剰に添加するのは、クロムイオンに対して化学量論的に硝酸イオンが不足することがないようにするためである。しかし先にも述べたように、硝酸イオンの存在量が多すぎるときは、冬期における溶液の取り扱い性が低下するので硝酸の過剰量は硝酸クロムの生成当量に対して当量比で1～6%とするのがよい。

【0012】次いでこのようにして準備された三酸化クロム-硝酸混合溶液に還元剤を加えて、三酸化クロムを還元させるとともに還元された生成物を硝酸と反応させて硝酸クロムに転換させる。この際、還元剤の使用量は化学量論的に三酸化クロムを還元するに足る量よりいくらか過剰にする。これにより三酸化クロムの還元が完全に行われ、溶液中にクロム(VI)が残留することがな

\*い。その結果、溶液中には未分解の還元剤が残留する。しかし、先にも述べたように還元剤の分解生成物である全有機炭素(TOC)が高すぎると焼き付けられて形成された被膜上異物が残留することもあるので、還元剤の過剰添加量は三酸化クロムを還元するのに必要な量に対して当量比で2～10%とするのがよい。

【0013】還元剤として使用できる物質としては、まずブドウ糖などの単糖類、蔗糖などの二糖類あるいはでんぷん類等の炭水化物がある。これらのうちブドウ糖は、反応性がよく上記三酸化クロムに対する過剰添加量を比較的強く押さえることができる利点がある。また、でんぷんを利用した場合にはその原料に由来するにおいが製品中に残る場合があるが、ブドウ糖を使用する場合はこのような問題が生じない。上記のほか、これら炭化水素を酸化して生成されるアルコール類、アルデヒド類、エチレングリコールあるいはカルボン酸も利用できる。

【0014】

【実施例】以下実施例により本発明の硝酸クロム溶液の製造工程を一層具体的に示す。三酸化クロムを2lフラスコ中で水に溶解して60質量%溶液にした。この三酸化クロム溶液に表1に示す比率で濃硝酸を添加し、攪拌しながら70℃まで加温して三酸化クロム-硝酸混合溶液とした。

【0015】得られた三酸化クロム-硝酸溶液に同じく表1に示すような還元剤比率で、でんぷんあるいはブドウ糖を攪拌しながら添加し、液温をほぼ95℃に維持しながら還元反応を進行させた。還元剤を添加し終えてからジフェニールカルバジドを試薬として反応液中のクロム(VI)の有無を確認し、クロム(VI)が検出されなくなるまで攪拌を継続した。試験No.4の場合を除き0.5～1.5時間で還元反応が完了した。しかし、試験No.4の場合は、上記時間内に還元反応が完了しなかった。でんぷんの反応速度が遅く、その当量過剰添加比率が5%では実用的な反応速度に達しなかったためであろうと考えられる。反応終了後、常温まで冷却し、水を加えて所定の濃度(硝酸クロム濃度40質量%)に調整した。得られた製品の分析値を表2に示す。

【0016】

【表1】

試験 No.	三酸化クロムに対する 硝酸の当量添加比率	三酸化クロムに対する 還元剤の当量添加比率	還元剤*	備考
1	1.05	1.08	でんぷん	発明例
2	1.03	1.08	でんぷん	発明例
3	1.01	1.08	でんぷん	発明例
4	1.05	1.05	でんぷん	比較例
5	1.01	1.10	ブドウ糖	発明例
6	1.01	1.03	ブドウ糖	発明例
7	1.00	1.05	ブドウ糖	発明例
8	1.05	1.03	ブドウ糖	発明例

\*でんぷんは20質量%の水スラリーとしてブドウ糖は20質量%水溶液として添加

【0017】

\* \* 【表2】

試験 No.	製品中 の Cr(VI)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (%)	Cr 濃度 (g/l)	全 NO <sub>3</sub> (g/l)	フリー NO <sub>3</sub> (g/l)	フリー NO <sub>3</sub> の 割合 (%)	製品中 のフリー NO <sub>3</sub> (%)	TOC (g/l)	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 中の Cr 対 する TOC の割合 (%)	備考
1	—	39.9	125	467	20	4.28	1.4	1.35	1.1	発明例
2	—	39.4	123	456	16	3.51	1.1	1.45	1.2	発明例
3	—	40.0	125	464	17	3.66	1.2	1.01	0.8	発明例
4	+	39.9	125	471	24	5.10	1.7	1.02	0.8	比較例
5	—	40.1	125	454	7	1.54	0.5	1.63	1.3	発明例
6	—	38.9	112	426	25	5.87	1.8	2.10	1.9	発明例
7	—	39.7	125	447	0	0	0	0.93	0.7	発明例
8	—	39.8	125	458	11	2.40	0.8	0.65	0.5	発明例

製品中の SO<sub>4</sub> 濃度は質量比で 100ppm 以下、Cl 濃度は 10ppm 以下であった。

【0018】表2に示すようにこのようにして得られた硝酸クロム溶液を常法でクロメート処理を行ったところ、クロム(VI)の溶出がなく、かつSO<sub>4</sub>やClが少なく、浴安定性が高く、耐食性が優れた被膜が生成した。なお、No.4の場合はクロム(VI)が残存していたので、クロメート処理には使用しなかった。

【0019】

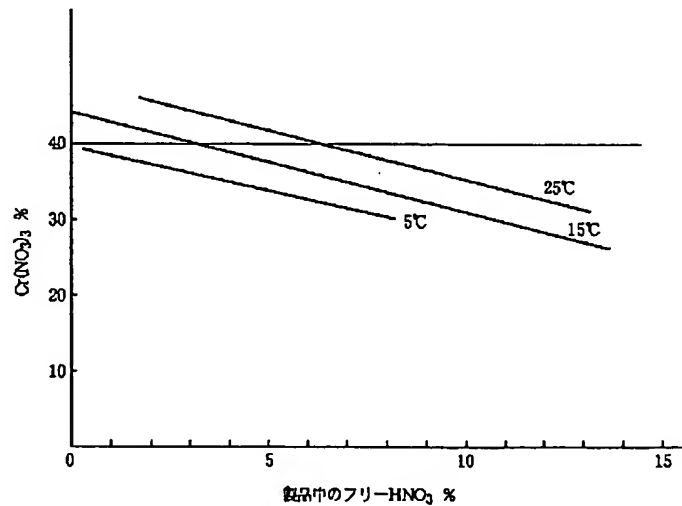
【発明の効果】本発明は上記のように構成したので表面※

※処理用に適した硝酸クロム溶液を経済的に製造することができ、またそれを用いて優れた表面処理をすることができる。また、本発明の硝酸クロム溶液はクロム(VI)を含有しないので、それによる健康障害などを引き起こすことがない。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】 硝酸クロムの溶解度に及ぼす硝酸濃度の影響を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G048 AA10 AB02 AC08 AE05 AE07

AE08

4K026 BA06 BB08 CA19 CA32